

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-106109

(43)Date of publication of application : 21.04.1995

(51)Int.Cl.

H01F 1/053

C22C 38/00

H01F 7/02

H01F 41/02

(21)Application number : 05-273005

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 05.10.1993

(72)Inventor : TAGAYA ATSUSHI

(54) R-TM-B PERMANENT MAGNET OF IMPROVED CORROSION RESISTANCE, AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a highly reliable T-TM-B permanent magnet which can secure excellent corrosion resistance for a long period.

CONSTITUTION: In the R-TM-B permanent magnet consisting of 540% R (here, R is the combination of one or more kinds of rare earth elements including Y), 50-900% TM (here, TM is a transition metal mainly composed of Fe and a part may be replaced with other metallic element or nonmetallic element), and 50-90% B (boron), an Ni plating layer, which has pillar-shaped crystals, is made on the surface of the permanent magnet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

BEST AVAILABLE COPY

examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] They are R(one-sort or two sorts or more of combination of rare earth elements which contains Y here)5-40%, and TM (TM here) at a weight ratio. it is the transition metals which make Fe a subject, and other metallic elements or nonmetallic elements may permute a part. The R-TM-B system permanent magnet which has improved the corrosion resistance characterized by forming in the front face of this permanent magnet object nickel plating layer which has a columnar crystal in the R-TM-B system permanent magnet which consists of 50 - 90% B (boron) 0.2 - 8%.

[Claim 2] The R-TM-B system permanent magnet according to claim 1 whose S content is below 0.01wt(s).%.

[Claim 3] They are R(one-sort or two sorts or more of combination of rare earth elements which contains Y here)5-40%, and TM (TM here) at a weight ratio. it is the transition metals which make Fe a subject, and other metallic elements or nonmetallic elements may permute a part. The R-TM-B system permanent magnet which consists of 50 - 90% B (boron) 0.2 - 8% is faced carrying out nickel plating layer covering. The manufacture approach of a R-TM-B system permanent magnet of having improved the corrosion resistance characterized by carrying out electrocrystallization from nickel plating bath which added at least one or more sorts of organic additives chosen from a coumarin, -1-2-butene 4 diol, ethylene cyanohydrin, formalin, thiourea, and a pyridine.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention is a R-TM-B system permanent magnet, and relates to what has improved corrosion resistance remarkably by preparing nickel plating layer which has a columnar crystal in a magnet body surface.

[0002]

[Description of the Prior Art] The same demand also as the 1 components slack permanent magnet has become strong with the high performance and a miniaturization of the electrical and electric equipment. That is, although the strongest former permanent magnet was a rare-earth-cobalt (R-Co) system, the recent years more powerful R-TM-B system permanent magnet has gained power (JP,59-46008,A). The thing and B to which R is one sort or two sorts or more of combination containing Y of a rare earth magnet element, and TM permuted the part here with other metallic elements or nonmetallic elements as transition-metals cores, such as Fe and Co, are boron. However, the R-TM-B system permanent magnet had rust and a trouble of a cone extremely. Therefore, in order to improve corrosion resistance, means to prepare an oxidation-resistant enveloping layer in a permanent magnet front face have been taken. As a class of enveloping layer, the metal coat by nickel plating, oxidation-resistant resin, and aluminum ion plating etc. is proposed, and nickel plating especially attracts attention as what improves the corrosion resistance of a R-TM-B system permanent magnet by simple processing (JP,60-54406,A). nickel plating is excellent in the mechanical strength of a surface coating layer as compared with oxidation-resistant resin, and has the advantage in which there is almost no hygroscopicity of the enveloping layer itself.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, as showed in drawing 3, in order that a deposit particle might be needle crystal and nickel plating enveloping layer currently performed conventionally might carry out continuation growth perpendicularly to a magnet body surface, the front face became the cellular structure like the shell of a tortoise, as showed in drawing 4, and had the problem that the pinhole produced in early stages at the time of electrocrystallization existed in the boundary section of the cellular structure. Therefore, irrespective of own hygroscopic existence of an enveloping layer, in connection with aging, moisture permeated the magnet object through the pinhole, and there was a problem of causing corrosion degradation. Moreover, even if own corrosion resistance of plating is excellent, unless adhesion with a R-TM-B system permanent magnet base material is excellent, corrosion resistance is not securable over a long period of time. Then, the purpose of this invention is to offer the R-TM-B system permanent magnet which has the high dependability which can secure the outstanding corrosion resistance over a long period of time.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention by the weight ratio R(one-sort or two sorts or more of combination of rare earth elements in which R contains this here)5-40%, TM (TMs are transition metals which make Fe a subject, and may permute a part with other metallic elements or nonmetallic elements here.) It is the R-TM-B system permanent magnet which has improved the corrosion resistance characterized by preparing nickel plating layer which has a columnar crystal in the front face of the R-TM-B system permanent magnet which consists of B (boron) 0.2 - 8% 50 to 90%. nickel plating layer which starts this invention at drawing 1 $R > 1$ is shown. A deposit particle is a

columnar crystal, and to a magnet body surface, this nickel plating layer carries out continuation growth, and is formed in a longitudinal direction. Therefore, as a front face is shown in drawing 2, even if it will be in the condition that the boundary section does not clarify and of having graduated and a pinhole is generated in early stages, a plating layer grows up to be the upper layer after that, survival of a pinhole is prevented, and it is thought that a substrate is also kept by coincidence. The plating layer which has such a columnar crystal can be obtained by using the organic additive which does not contain S. In this invention, the element which permutes a part of TMs, such as Fe, CO, and nickel, can add Ga, aluminum, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, germanium, Sb, Bi, nickel, etc. according to the addition purpose, and this invention can be applied to any R-TM-B system magnets. Moreover, the approach of either a sintering process, molten metal quenching methods or those displacement methods is sufficient as the manufacture approach. As the manufacture approach, it galvanizes after cleaning by the organic solvent. 1 - 2 A/dm² of current density is good, and the heat of a plating layer has desirable 5-20 micrometers. When attaining removal of a damaged layer, and activation before plating about plating pretreatment, it is good to use an acidic solution. Although strong acid, such as a sulfuric acid and a hydrochloric acid, is effective for front [plating] activation, in order to avoid the effect of the quality of the material on plating pretreatment as much as possible, the 1st etching by the 2 - 10vol% nitric acid and the 2nd etching according after that to a hydrogen-peroxide 5 - 10vol%, acetic-acid 10 - 30vol% mixed acid are the most desirable. Subsequently, nickel plating processing is performed. As a class of nickel plating bath, any of a Watts bath, a sulfamic acid bath, the Amon bath, and a high sulfuric-acid bath are sufficient, and especially a Watts bath is good. It is important to add the organic additive which does not contain at least one or more sorts of S chosen from a coumarin, -1-2-butene 4 diol, ethylene cyanohydrin, formalin, thiourea, and viridin here. Thus, the plating layer of a columnar crystal is obtained by adding the organic additive which does not contain S. It is not desirable in order to keep the crystal structure as needle crystal, although the organic additive containing S of saccharin, 1 and 5 North America Free Trade Agreement range SUHON acid sodium, 1, 3 and 6 naphthalene tris RUHON acid sodium, and a PARATORU en sulfonamide is excellent in the eburnation of a deposit particle. Moreover, since the nickel plating layer itself becomes an electrochemistry target with ** by containing S, it is desirable to use the organic additive which does not contain S also in respect of corrosion-resistant improvement. Moreover, as shown in the below-mentioned example, the plating layer which consists of a columnar crystal of this invention is excellent in adhesion, and contributes to corrosion-resistant improvement also from this point.

[0005]

[Example]

(Example 1) Nd (Fe_{0.7}Co_{0.2}B_{0.07}Ga_{0.03})_{6.5} -- the alloy of a presentation was produced by the arc dissolution and coarse grinding of the obtained ingot was carried out by the stamp mill and the disc mill. Then, it pulverized with the jet mill by having used N₂ gas as tumbling media, and pulverizing with a grinding grain size of 3.5 micrometers (FSSS) was obtained. Horizontal magnetic field shaping of the obtained raw material powder was carried out all over the magnetic field of 15KOe(s). Compacting pressure was 2 Ton/cm². This Plastic solid was sintered in the vacuum for 1090 degree-Cx 2 hours. After cutting down the sintered compact in dimension of 18x10x6mm and carrying out heating maintenance subsequently to the inside of a 900-degree C argon ambient atmosphere for 2 hours, it quenched and temperature was held in the 600-degree C argon ambient atmosphere for 1 hour. In this way, about the obtained sample, the 1st etching by the 5vol(s)% nitric acid and the 2nd etching according after that to a hydrogen-peroxide 10vol% and acetic-acid 25vol% mixed acid were performed as plating pretreatment. Various nickel plating processings were performed on the conditions shown in Table 1 after that. In addition, the sample numbers 1, 2, 3, 4, 5, and 6 of the thickness of nickel plating layer of the sample indicated to Table 1 were 10 micrometers, and, as for S content, for sample numbers 1, 2, and 3, 4 was [5 and 6] 0.05% 0.03% 0.01% or less. Moreover, when the crystal structure of each plating layer was checked with the scanning electron microscope, sample numbers 1, 2, and 3 were columnar crystals, and sample numbers 4, 5, and 6 were needle crystal.

[0006]

[Table 1]

試料番号		Niめっき浴組成及びめっき条件			
実施例	1	硫酸ニッケル	250g/l	クマリン	1ml/l
		塩化ニッケル	45g/l	浴温	50℃
		硼酸	1ml/l	電流密度	2A/dm ²
実施例	2	硫酸ニッケル	250g/l	ホルマリン	1ml/l
		塩化ニッケル	45g/l	浴温	50℃
		硼酸	1ml/l	電流密度	2A/dm ²
実施例	3	硫酸ニッケル	250g/l	ピリジン	1ml/l
		塩化ニッケル	45g/l	浴温	50℃
		硼酸	1ml/l	電流密度	2A/dm ²
従来例	4	硫酸ニッケル	250g/l	サッカリン	5g/l
		塩化ニッケル	45g/l	浴温	50℃
		硼酸	40g/l	電流密度	2A/dm ²
従来例	5	硫酸ニッケル	250g/l	1・5ナフタレンジスルホン酸ナトリウム	10g/l
		塩化ニッケル	45g/l	浴温	50℃
		硼酸	40g/l	電流密度	2A/dm ²
従来例	6	硫酸ニッケル	250g/l	1・3・6ナフタレンジスルホン酸ナトリウム	10g/l
		塩化ニッケル	45g/l	浴温	50℃
		硼酸	40g/l	電流密度	2A/dm ²

The salt spray test of the corrosion test of 80 degrees C and 500 hours in 90%RH and 35 degrees C, and 100 hours in 5%NaCl was performed about the sample shown in Table 1. A result is shown in Table 2.

[0007]

[Table 2]

試料 番号		膜厚 (μm)	皮膜中 S含有量(%)	耐食試験 (80℃90%RM)	塩水噴霧試験 (35℃5%NaCl)
実 施 例	1	10	0.01以下	500時間変化なし	100時間変化無
	2	10	0.01以下	500時間変化なし	100時間変化無
	3	10	0.01以下	500時間変化なし	100時間変化無
従 来 例	4	10	0.03	500時間で局部的に 点錆発生	30時間
	5	10	0.05	300時間で局部的に 点錆発生	20時間
	6	10	0.05	300時間で局部的に 点錆発生	20時間

In Table 2, a corrosion test result shows appearance change of a sample, and a salt spray test result shows rust generating time amount. Table 2 shows that the permanent magnet by this invention may improve corrosion resistance remarkably as compared with the conventional magnet.

[0008] (Example 2) The bond strength of the plating film was evaluated using the sample produced in the example 1. Bond strength was evaluated based on the shear strength trial based on ASTM-D-1002-64. Partner material was set to ASTM-D-1002 (steel plate), and, specifically, it considered as lamination die length of 12.5mm, and speed-of-testing 5 mm/min. Moreover, adhesives used two sorts of the hard rock made from Electrochemistry which is Araldite (AV138, HV998) and the acrylate system made from Chiba GAIGI which is an epoxy system. A result is shown in Table 3. Adhesion reinforcement of plating of the columnar crystal by this invention with a base material is improving compared with the plating of the conventional needle crystal so that clearly from Table 3.

[0009]

[Table 3]

	試料 番号	せん断強度 (kg/cm^2)	
		アラルダイト	ハードロック
実 施 例	1	2 6 5	1 0 5
	2	2 7 0	1 1 0
	3	2 6 0	1 0 0
従 来 例	4	2 3 0	7 0
	5	2 2 5	7 0
	6	2 3 0	6 5

[0010]

[Effect of the Invention] By this invention, corrosion resistance remarkable improvement whose conventional plating was inadequate was achieved in the magnet which made rare earth and iron the subject.

[Translation done.]

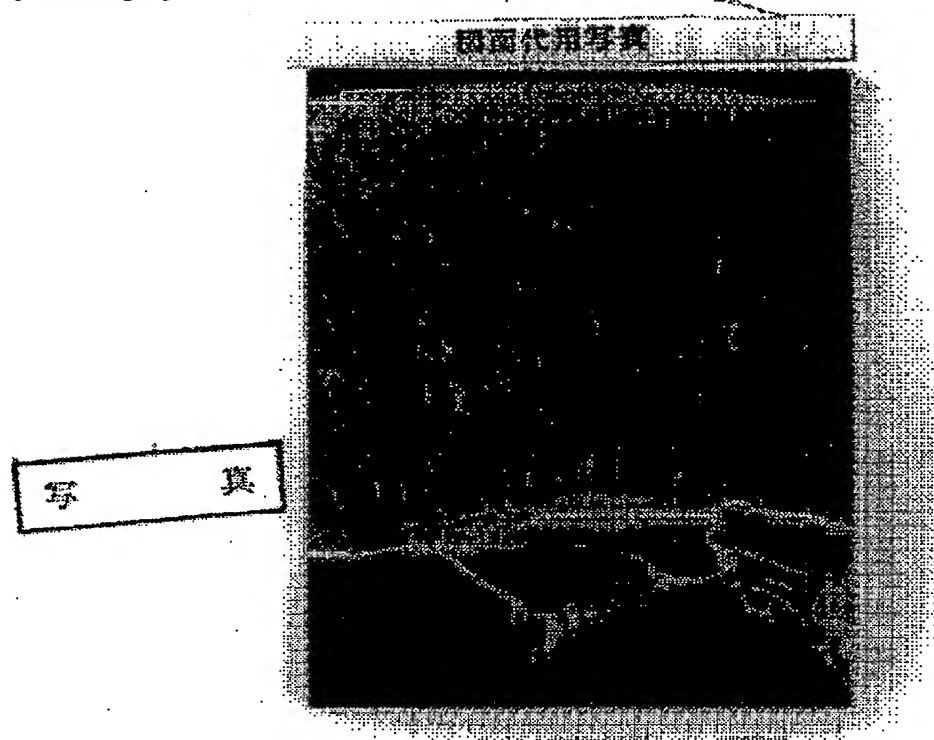
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

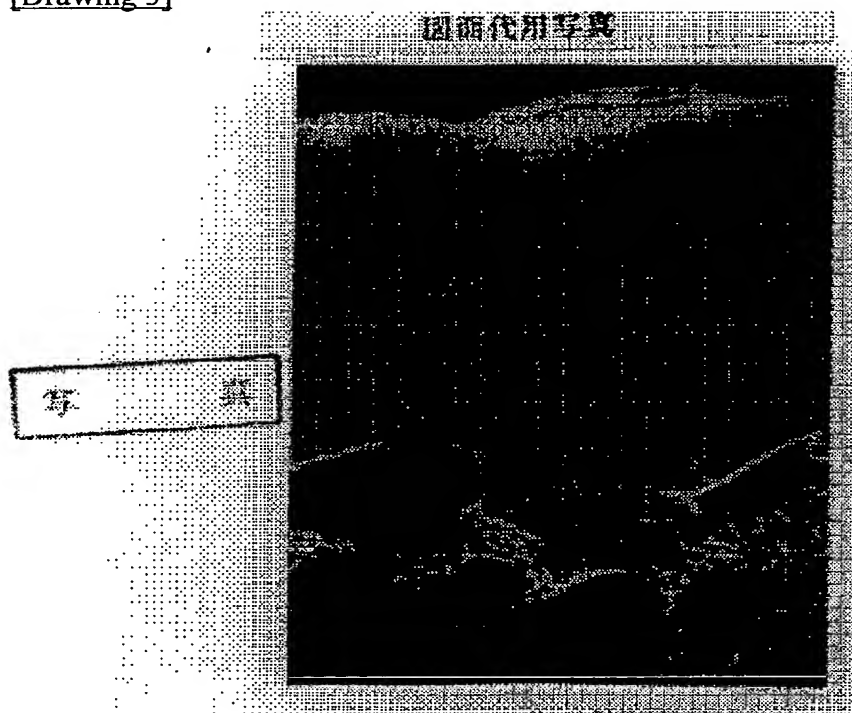
[Drawing 1]



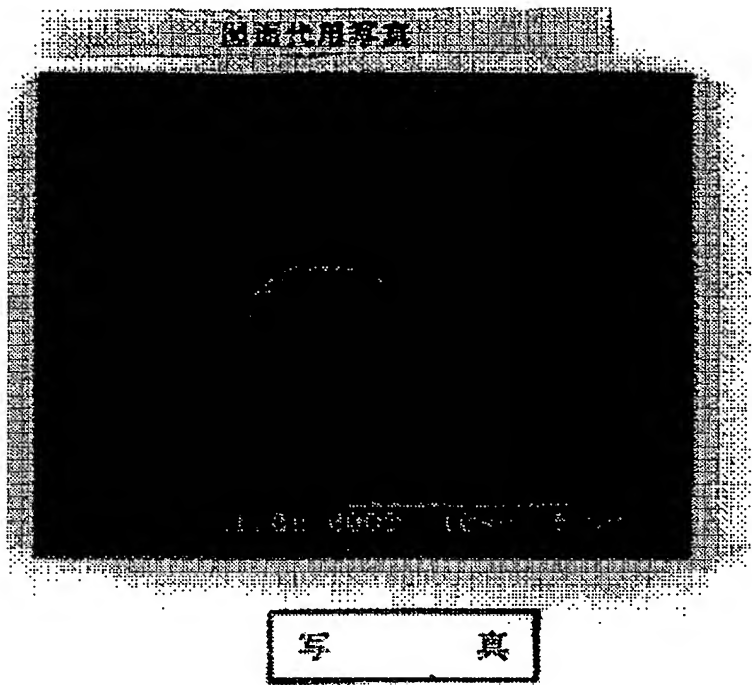
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-106109

(43)Date of publication of application : 21.04.1995

(51)Int.Cl.

H01F 1/053

C22C 38/00

H01F 7/02

H01F 41/02

(21)Application number : 05-273005

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 05.10.1993

(72)Inventor : TAGAYA ATSUSHI

(54) R-TM-B PERMANENT MAGNET OF IMPROVED CORROSION RESISTANCE, AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a highly reliable T-TM-B permanent magnet which can secure excellent corrosion resistance for a long period.

CONSTITUTION: In the R-TM-B permanent magnet consisting of 540% R (here, R is the combination of one or more kinds of rare earth elements including Y), 50-900% TM (here, TM is a transition metal mainly composed of Fe and a part may be replaced with other metallic element or nonmetallic element), and 50-90% B (boron), an Ni plating layer, which has pillar-shaped crystals, is made on the surface of the permanent magnet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 0 6 1 0 9

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

(51) Int. Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F	1/053			
C 2 2 C	38/00	3 0 3 D		
H 0 1 F	7/02	Z		
	41/02	F 8019- 5 E		

審査請求	未請求	請求項の数 3	F D	H 0 1 F	1/04	A
						(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-273005

(22) 出願日 平成5年(1993)10月5日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 多賀谷 敦

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社熊谷工場内

(74) 代理人 弁理士 大場 充

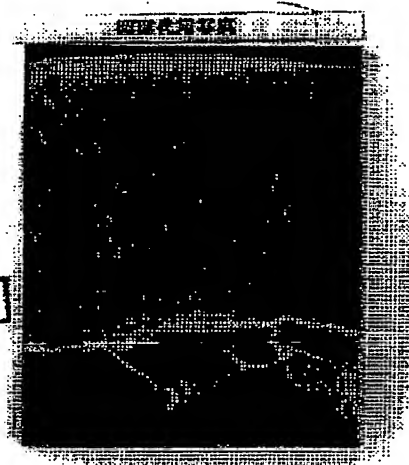
(54) 【発明の名称】 耐食性を改善した R-TM-B 系永久磁石及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 優れた耐食性を長期間にわたって確保することができる高い信頼性を有する R-TM-B 系永久磁石を提供する。

【構成】 重量比で R (ここでは、Y を含む希土類元素の 1 種又は 2 種以上の組み合わせ) 5 ~ 40 %、TM (ここで TM は、Fe を主体とする遷移金属であって、一部を他の金属元素又は非金属元素で置換してよい。) 50 ~ 90 % B (硼素) 0.2 ~ 8 % からなる R-TM-B 系永久磁石において、該永久磁石体の表面に柱状結晶を有する Ni めっき層が形成されている。

写 真



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重量比で R（ここでは、Y を含む希土類元素の 1 種又は 2 種以上の組み合わせ）5～40%、TM（ここで TM は、Fe を主体とする遷移金属であって、一部を他の金属元素又は非金属元素で置換してよい。）50～90% B（硼素）0.2～8% からなる R-TM-B 系永久磁石において、該永久磁石体の表面に柱状結晶を有する Ni めっき層が形成されていることを特徴とする耐食性を改善した R-TM-B 系永久磁石。

【請求項 2】 S 含有量が 0.01 wt. % 以下である請求項 1 に記載の R-TM-B 系永久磁石。

【請求項 3】 重量比で R（ここでは、Y を含む希土類元素の 1 種又は 2 種以上の組み合わせ）5～40%、TM（ここで TM は、Fe を主体とする遷移金属であって、一部を他の金属元素又は非金属元素で置換してよい。）50～90% B（硼素）0.2～8% からなる R-TM-B 系永久磁石に Ni めっき層被覆するに際し、クマリン、2 ブチン-1・4 ジオール、エチレンシアンヒドリン、ホルマリン、チオ尿素、ビリジンから選ばれた少なくとも 1 種以上の有機添加剤を添加した Ni めっき浴から電析させることを特徴とする耐食性を改善した R-TM-B 系永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、R-TM-B 系永久磁石であって、磁石体表面に柱状結晶を有する Ni めっき層を設けることにより耐食性を著しく改善したものに關する。

【0002】

【従来の技術】 電気・電子機器の高性能・小型化に伴って、その一部品たる永久磁石にも同様の要求が強まってきた。すなわち以前の最強の永久磁石は希土類・コバルト（R-Co）系であったが、近年、より強力な R-TM-B 系永久磁石が台頭してきた（特開昭 59-46008 号）。ここに R は Y を含む希土類磁石元素の 1 種又は 2 種以上の組み合わせであり、TM は Fe、Co 等の遷移金属中心として、一部を他の金属元素または非金属元素で置換したもの、B は硼素である。しかし、R-TM-B 系永久磁石は極めて錆やすいという問題点があった。そのため、耐食性を改善するために、永久磁石表面に耐酸化性の被覆層を設ける手段がとられてきた。被覆層の種類としては、Ni めっき、耐酸化性樹脂、Al イオンプレーティングによる金属被膜等が提案されており、とりわけ Ni めっきは簡易な処理で R-TM-B 系永久磁石の耐食性を向上するものとして注目されている（特開昭 60-54406 号）。Ni めっきは、耐酸化性樹脂と比較して表面被覆層の機械的強度に優れており、また被覆層自体の吸湿性がほとんどないという長所を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来行われていた Ni めっき被覆層は、図 3 に示す様に析出粒子が針状結晶であり、磁石体表面に対して垂直方向に連続成長するため、表面は図 4 に示す様に亀の甲の様なセル構造となり、電析時初期に生じたピンホールがセル構造の境界部に存在するという問題があった。そのため、被覆層自身の吸湿性の有無にかかわらず、経時変化に伴い水分がピンホールを通じて磁石体に浸透し、腐食劣化を引き起こすという問題があった。また、めっき自身の耐食性が優れていても、R-TM-B 系永久磁石母材との密着性が優れていないと、長期間にわたって耐食性を確保することができない。そこで、本発明の目的は、優れた耐食性を長期間にわたって確保することができる高い信頼性を有する R-TM-B 系永久磁石を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は重量比で R（ここで R は、これを含む希土類元素の 1 種又は 2 種以上の組み合わせ）5～40%、TM（ここで TM は Fe を主体とする遷移金属であって一部を他の金属元素又は非金属元素で置換してもよい。）50～90%、B（硼素）0.2～8% からなる R-TM-B 系永久磁石の表面に柱状結晶を有する Ni めっき層を設けることを特徴とする耐食性を改善した R-TM-B 系永久磁石である。図 1 に本発明にかかる Ni めっき層を示す。この Ni めっき層は析出粒子が柱状結晶であり、磁石体表面に対して横方向に連続成長して形成される。したがって、表面は図 2 に示す様に、境界部のはっきりしない平滑化された状態となり、初期にピンホールが生じたとしても、その後その上層にめっき層が成長してピンホールの残存が防止され、同時に下地も守られるものと考えられる。このような柱状結晶を有するめっき層は、S を含有しない有機添加剤を用いることにより得ることができる。本発明において、Fe、Co、Ni 等の TM の一部を置換する元素は、その添加目的に応じて、Ga、Al、Ti、V、Cr、Mn、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、Ge、Sb、Bi、Ni 他を添加でき、本発明はいかなる R-TM-B 系磁石にも適用できる。また、その製造方法は焼結法、溶湯急冷法、あるいはそれらの変形法のいずれかの方法でもよい。製造方法としては、有機溶剤による脱脂の後にめっきを施す。電流密度は 1～2 A/dm² が良くめっき層の厚さは 5～20 μm が好ましい。めっき前処理に関しては、加工変質層の除去及びめっき前活性化を図る上で、酸性溶液を用いるのが良い。硫酸や塩酸等の強酸がめっき前活性化にとって有効であるが、めっき前処理の材質への影響を極力避けるためには、2～10 vol % の硝酸による第 1 エッチング、その後過酸化水素 5～10 vol %、酢酸 10～30 vol % の混酸による第 2 エッチングが最も望ましい。次いで Ni めっき処理を行う。Ni めっき浴の種類としては

ワット浴、スルファミン酸浴、アンモン浴、高硫酸浴のいずれでもよく、特にワット浴が良い。ここで重要なのは、クマリン、2ブチン-1・4ジオール、エチレンシアンヒドリン、ホルマリン、チオ尿素、ビリジンから選ばれた少なくとも1種以上のSを含有しない有機添加剤を添加することである。このように、Sを含有しない有機添加剤を添加することにより柱状結晶のめっき層が得られる。サッカリン、1・5ナフタレンジスホン酸ナトリウム、1・3・6ナフタレントリスルホン酸ナトリウム、パラトルエンスルホンアミドのSを含有する有機添加剤は、析出粒子の緻密化には優れているものの、結晶構造を針状結晶としてしまうため、好ましくない。またNiめっき層自身も、Sを含有することにより電気化学的に卑となってしまうことから、Sを含有しない有機添加剤を用いることが耐食性向上の面でも望ましい。また、本発明の柱状結晶からなるめっき層は、後述の実施例に示すように、密着性が優れており、この点からも耐食性向上に寄与する。

【0005】

【実施例】

(実施例1) Nd (Fe_{0.7}Co_{0.2}Bo_{0.07}Ga_{0.03})

6.5なる組成の合金をアーク溶解にて作製し、得られた *

*インゴットをスタンプミル及びディスクミルで粗粉碎した。その後、N₂ガスを粉碎媒体としてジェットミルで微粉碎を行い、粉碎粒度3.5μm (FSSS)の微粉碎を得た。得られた原料粉を15 KOeの磁場中で横磁場成形した。成形圧力は2 Ton/cm²であった。本成形体を真空中で1090℃×2時間焼結した。焼結体を18×10×6mmの寸法に切り出し、次いで900℃のアルゴン雰囲気中に2時間加熱保持した後に、急冷し温度を600℃のアルゴン雰囲気中で1時間保持した。こうして得られた試料について、めっき前処理として5vol%の硝酸による第1エッチング、その後過酸化水素10vol%、酢酸25vol%の混酸による第2エッチングを行った。その後表1に示す条件で、各種Niめっき処理を施した。なお、表1に記載した試料のNiめっき層の膜厚は、試料番号1, 2, 3, 4, 5, 6ともに10μmであり、S含有量は、試料番号1, 2, 3が0.01%以下、4が0.03%、5, 6が0.05%であった。また、走査型電子顕微鏡で各めっき層の結晶構造を確認したところ、試料番号1, 2, 3は柱状結晶、試料番号4, 5, 6は針状結晶であった。

【0006】

【表1】

試料番号		Niめっき浴組成及びめっき条件			
実施例	1	硫酸ニッケル	250g/l	クマリン	1ml/l
		塩化ニッケル	45g/l	浴温	50℃
		硼酸	1ml/l	電流密度	2A/dm ²
実施例	2	硫酸ニッケル	250g/l	ホルマリン	1ml/l
		塩化ニッケル	45g/l	浴温	50℃
		硼酸	1ml/l	電流密度	2A/dm ²
実施例	3	硫酸ニッケル	250g/l	ビリジン	1ml/l
		塩化ニッケル	45g/l	浴温	50℃
		硼酸	1ml/l	電流密度	2A/dm ²
従来例	4	硫酸ニッケル	250g/l	サッカリン	5g/l
		塩化ニッケル	45g/l	浴温	50℃
		硼酸	40g/l	電流密度	2A/dm ²
従来例	5	硫酸ニッケル	250g/l	1・5ナフタレンジスホン酸ナトリウム	10g/l
		塩化ニッケル	45g/l	浴温	50℃
		硼酸	40g/l	電流密度	2A/dm ²
従来例	6	硫酸ニッケル	250g/l	1・3・6ナフタレントリスルホン酸ナトリウム	10g/l
		塩化ニッケル	45g/l	浴温	50℃
		硼酸	40g/l	電流密度	2A/dm ²

表1に示した試料に関して80℃、90%RHでの50 50 0時間の耐食試験及び35℃、5%NaClでの100

時間の塩水噴霧試験を行った。結果を表2に示す。

*【表2】

【0007】

*

試料番号		膜厚 (μm)	皮膜中 S含有量(%)	耐食試験 (80℃90%RH)	塩水噴霧試験 (35℃5%NaCl)
実施例	1	10	0.01以下	500時間変化なし	100時間変化無
	2	10	0.01以下	500時間変化なし	100時間変化無
	3	10	0.01以下	500時間変化なし	100時間変化無
従来例	4	10	0.03	500時間で局部的に 点錆発生	30時間
	5	10	0.05	300時間で局部的に 点錆発生	20時間
	6	10	0.05	300時間で局部的に 点錆発生	20時間

表2において、耐食試験結果は試料の外観変化を、塩水噴霧試験結果は赤錆発生時間を示したものである。表2より、本発明による永久磁石は、従来の磁石と比較して、耐食性を著しく向上し得ることがわかる。

【0008】（実施例2）実施例1で作製した試料を用いめっき膜の接着強度を評価した。接着強度は、ASTM-D-1002-64に準拠したせん断強度試験に基づき評価した。具体的には、相手材をASTM-D-1002（鋼板）とし、貼合わせ長さ12.5mm、引張※30

※速度5mm/minとした。また、接着剤はエポキシ系である千葉ガイギ（株）製のアルラダイト（AV138, HV998）、およびアクリレート系である電気化学（株）製のハードロックの2種を使用した。結果を表3に示す。表3から明らかなように、本発明による柱状結晶のめっきは、母材との密着強度が従来の針状結晶のめっきに比べて向上している。

【0009】

【表3】

	試料番号	せん断強度 (kg/cm^2)	
		アルラダイト	ハードロック
実施例	1	265	105
	2	270	110
	3	260	100
従来例	4	230	70
	5	225	70
	6	230	65

【0010】

【発明の効果】本発明により、希土類と鉄を主体とした磁石において、従来のめっきでは不十分であった耐食性の顕著な向上が図られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るNiめっき層の断面の走査型電子顕微鏡による金属ミクロ組織写真である。

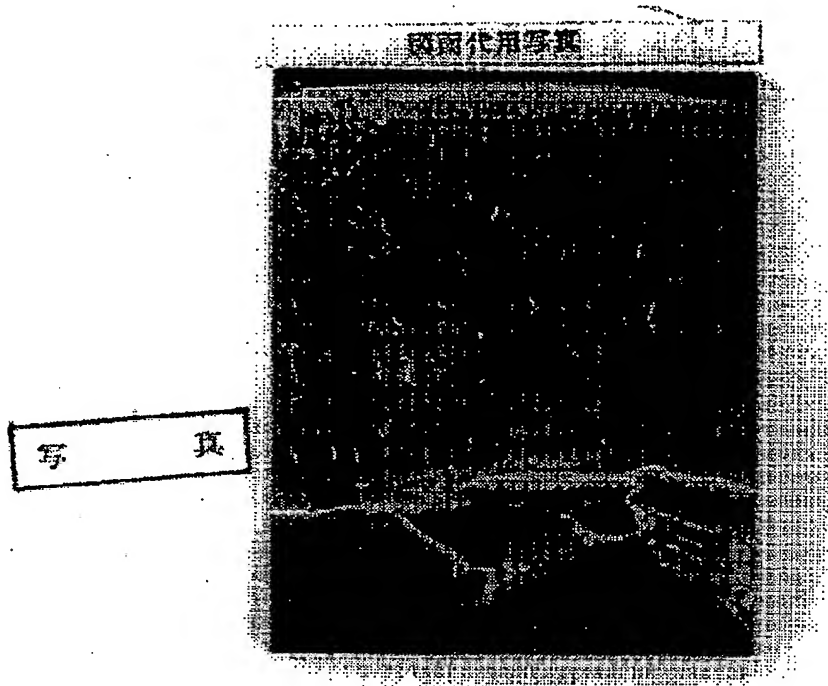
50 【図2】本発明に係るNiめっき層の表面の走査型電子

顕微鏡による金属マイクロ組織写真である。

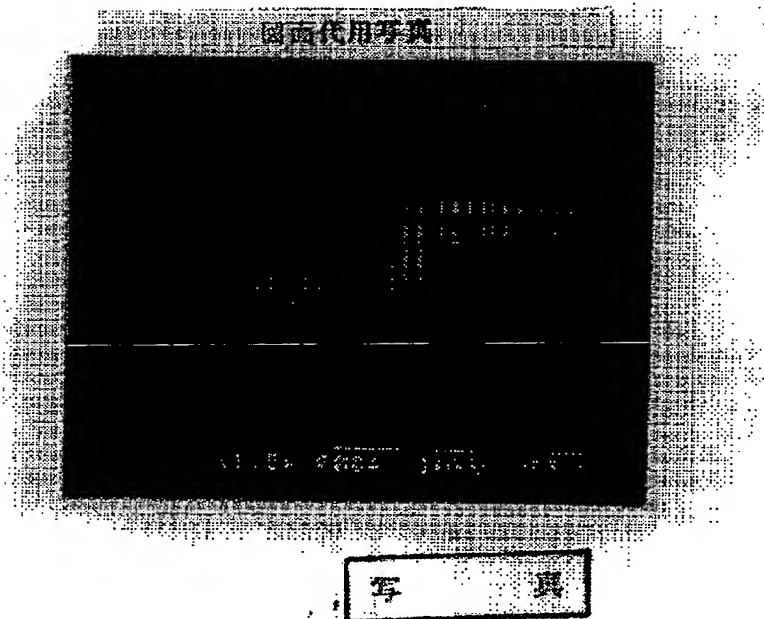
【図3】従来のNiめっき層の断面の走査型電子顕微鏡による金属マイクロ組織写真である。

【図4】従来のNiめっき層の表面の走査型電子顕微鏡による金属マイクロ組織写真である。

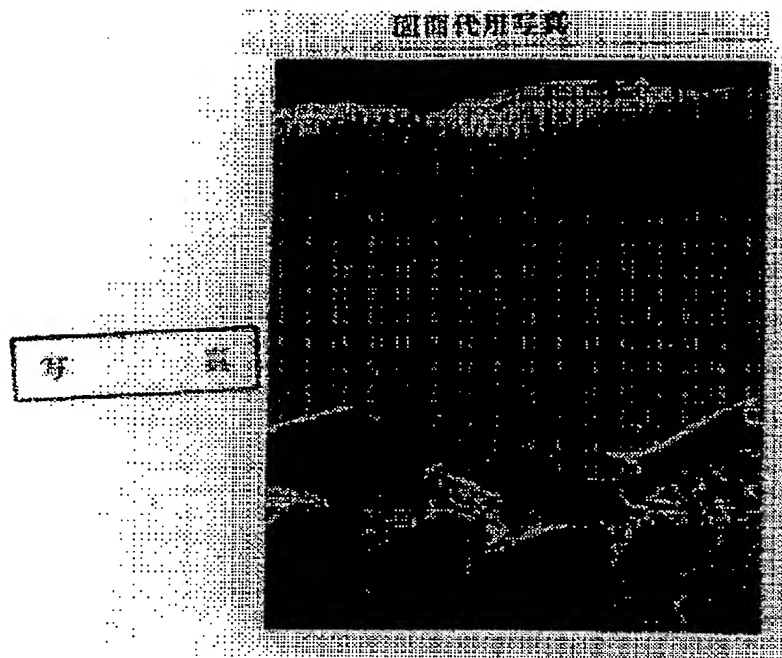
【図1】



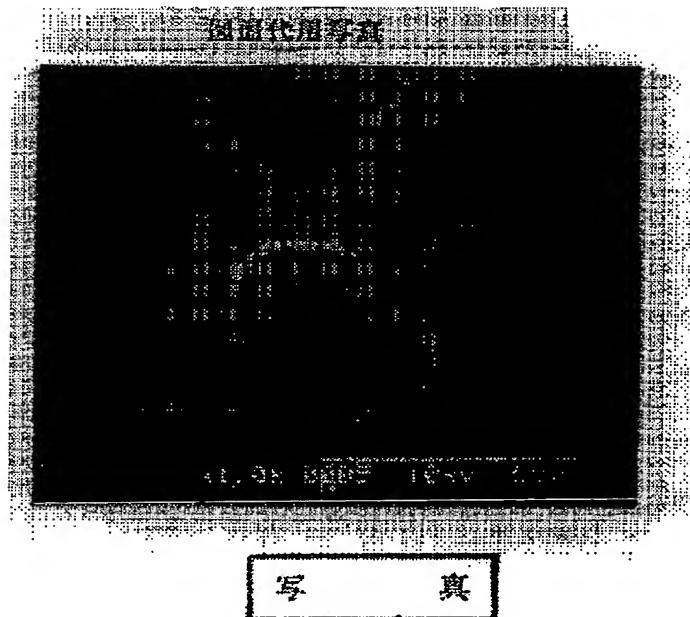
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.